

1/9/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000884243

WPI Acc No: 1972-44234T/ 197227

Modification of protein fibres - by treatment with an epoxide

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 72024199	B					197227 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6991957 A 19691117

Abstract (Basic): JP 72024199 B

The protein fibres are modified with a one-bath-treatment contng. an epoxide of gen. formula: (where R1, R2, R3, and R4 denote H or alkyl, allyl or aryl gps. (opt. contg. another epoxy group) and one or more salts (combinations of cations, i.e. K, Na, Li or Ca with a cation such as S2O3<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO4<sup>2-</sup>, and NO3<sup>-</sup>, by using them in an aqueous emulsion, aqueous solution, organic solution or water-organic mixed solution.

Title Terms: MODIFIED; PROTEIN; FIBRE; TREAT; EPOXIDE

Derwent Class: A11; A35; F06

International Patent Class (Additional): D06M-000/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-C01; A10-E; F03-C04

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 012 03- 075 226 231 250 256 263 293 359 431 440 466 470 477 481 483  
541 542 546 689 724

⑤ Int.-Cl.  
D 06 m

⑥ 日本分類  
48 D 71  
48 D 0

日本国特許庁

⑩ 特許出願公告  
昭47-24199

⑪ 特許公報 ⑫ 公告 昭和47年(1972)7月4日

発明の数 1

(全3頁)

1

⑬ たんぱく繊維の改質方法

⑭ 特 願 昭44-91958

⑮ 出 願 昭44(1969)11月17日

⑯ 発 明 者 塩崎英樹

横浜市戸塚区下倉田町615

同 田中芳雄

横浜市南区大岡2の25の1

⑰ 出 願 人 工業技術院長

指定代理人 万木正

#### 発明の詳細な説明

本発明はたんぱく繊維の改質方法、更に詳細にはたんぱく繊維、またはたんぱく繊維を含む糸または布をエポキシドと、中性塩溶液(1規定濃度水溶液のpHが5.5~8.5の範囲にあるもの)とを含む水性乳濁液または水溶液あるいは後記溶液中で加温処理して、エポキシドをたんぱく繊維構造中のアミノ基、イミノ基、カルボキシル基、水酸基と一浴で反応させて、前記たんぱく繊維を損傷することなく、乾、湿防しわ性、防縮性、耐光性、耐薬品性などの性質を恒久的に附与するたんぱく質の一浴改質方法に係る。

従来、たんぱく質にエポキシドを反応させて防しわ性、防縮性、耐光性、耐薬品性を附与することは公知に属するが、その方法はセルロース系繊維に対するエポキシ化方法に準じて、苛性アルカリ、炭酸アルカリ、または四塩化錫、三フッ化ホウ素などの強アルカリ、または強酸性物質を触媒とする方法が行われて来たので常に繊維の劣化、変化の危険を伴いこの意味で満足すべき方法ではなかった。また触媒として有機アミンを使用する方法もあるが、これは例えば特公、昭38-25198号公報に明示されているように改質の効果は余り高くなかった。

本発明者等はさきにたんぱく繊維のエポキシ化が中性塩触媒によつても容易に行われうることを

2

発見し、この方法を特許出願した。(特願昭44-29816号、および昭44-48431号参照)しかしこれらの方法は繊維、糸、布を中性塩溶液に浸漬して含浸させる第1工程と、前記含浸された繊維をエポキシドの有機溶媒液中で処理して反応させる第2工程とより成る二段階法で、操作上面に上、有機溶媒中には人体に有害なものもあつて実用上不十分な点が少なくなかつた。

本発明はこれらの欠点を除去するため、種々な点で改良を加えて完成されたものである。

本発明で使用するエポキシドは、後記するように常温の水中で相当安定であるから、特に有機溶媒に溶解する必要はなく、乳化剤の使用により水性乳濁液として応用することができる。

従つてこれにより有機溶媒を省くことが可能である。また一方、これにより水中に中性塩を溶解させ、繊維を浸漬し、加温して反応速度を上昇させれば、一浴で繊維の活性基とエポキシドとの反応を円滑に進行させようとの着想に基いて本発明の恒久的たんぱく繊維一浴改質の目的を達成しえたものである。

特に本発明で興味を惹くのは、さきの発明(特願昭44-29816号、及び昭44-48431号)では繊維に含浸された水の周囲にエポキシドを含む有機溶媒が存在し、こゝに水層との界面を生じ、反応遅延の原因となつていたのに対し、本発明の方法では単一溶媒(水)中での反応であるため反応速度が大幅に増加し、一定のエポキシド反応量を達成することに要する時間が半減できることである。この点は本発明の顕著な作用効果の一つである。

また、エポキシドが水溶性なる場合、例えばグリシドールのような場合はもちろん、乳化剤添加の必要はない。また触媒として用いる中性塩が、例えば低級アルコールチオシアン化カリの如く有機溶媒に可溶な場合は、水に代えてこの有機溶媒中で一浴法によるエポキシド反応が可能である。

3

更にまた水に溶解された中性塩と、アルコール系有機溶媒中に溶解されたエポキシドとを混和した一浴法による処理も可能であり、これによつて同様なエポキシド反応が生じ繊維改質の目的を達成することができる。

ここに記載した種々の方法は、水性乳濁液、水溶液、有機溶媒溶液、または水と混和しうる有機溶媒と水との混和液とのいづれを問わず、中性塩とエポキシドとが一浴中に共存し、たんぱく繊維とエポキシドとの反応が一浴中で行われる限り、本発明の範囲内に包含されるのである。

本発明に使用しうるエポキシドは一般式 
$$\begin{array}{c} R_2 \quad R_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_1 - C - C - R_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad O \end{array}$$
 (但し式中、 $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3$  および  $R_4$  またはエポキシ基を含むか、または含まない未置換、または置換アルキル、アリール、アリル基である) を有する、例えばフェニルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、ステレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール、ビニルシクロヘキセンオキシド、アクリルグリシジルエーテル、グリシジメタクリレート、ブタジエンジエポキシド、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル等である。

また本発明で使用しうる中性塩は、1規定水溶液のpHが5.5~8.5の範囲内にあるものが望ましく、例えば $Na_2S_2O_3$ 、 $KSCN$ 、 $NaSCN$ 、 $CaSCNl_2$ 、 $LiBr$ 、 $NaCl$ 、 $KI$ 等の如く、 $K$ 、 $Na$ 、 $Li$ 、 $Ca$ などのカチオン群から選ばれたカチオンと、 $S_2O_3$ 、 $SCN$ 、 $I$ 、 $Br$ 、 $Cl$ 、 $SO_4$ 、 $NO_3$ などのアニオン群から選ばれたアニオンとの組合せによつてえられる塩が好ましい。

特にアニオンとしては求核性の大きなもの、すなわち $S_2O_3$ 、 $SON$ 、 $I$ などは触媒能が高く、一方カチオンは上記4者の間に差はあまりない。

使用する中性塩溶液の濃度は低くすぎると反応促進効果がえられず、高すぎると、処理温度、処理さるべき繊維に含まれる $NH_2$ 、 $COOH$ の量にもよるが繊維が部分的に溶解される危険があるので、中性塩の溶液濃度については充分な注意が必要である。一般に処理温度50~80℃の場合の最適濃度は、羊毛の場合で0.1~0.4規定、絹の場合で0.5~1規定の範囲内にある。

これまでに行つた説明で判るように、たんぱく

4

繊維またはたんぱく繊維を含む糸または布をエポキシドと迅速に、かつ最も簡単に効果的に反応させる本発明の目的は、一般式(式中、 $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3$  および  $R_4$  はH・またはエポキシ基を含むか、または含まない未置換または置換アルキル、アリール、アリル基である)を有するエポキシドと、 $K$ 、 $Na$ 、 $Li$ 、 $Ca$ のカチオン群から選ばれたカチオンと $S_2O_3$ 、 $SCN$ 、 $I$ 、 $Br$ 、 $Cl$ 、 $SO_4$ 、 $NO_3$ のアニオン群から選ばれたアニオンとの組合せより成る中性塩の一種またはそれ以上とを含む水性乳濁液、水溶液、有機溶媒溶液、または水と混和しうる有機溶媒と水との混和液中にたんぱく繊維の糸、布、またはたんぱく繊維を含む糸、布を浸漬し、加温処理することを特徴とする本発明のたんぱく繊維の一浴改質方法により達成される。

次に本発明の実施例を示す。(％は重量％を示す)

#### 実施例 1

0.2％の非イオン界面活性剤と、8％フェニルグリシジルエーテルを含む水性乳濁液に $KSCN$ を加えて、0.75規定の $KSCN$ 混合液とし、この浴中に16勿付絹羽二重を浴比20倍で浸漬し、70℃で2時間処理した。処理後、織物を熱水で充分洗滌し、更にアセトン、熱アルコールの順で洗い、反応エポキシドを除去し、乾燥して処理物を得た。これを150℃で絶乾し、同じ状態の未処理物との重量増加率を求めた所、14.2％であつた。またアミノ酸分析の結果、チロシン、リジン、ヒスチジン、アルギニンは殆んど大部分フェニルグリシジルエーテルにより封鎖されていることが判つた。この織物のモンサント法による防しわ度(たて方向)は乾燥時で74％、湿潤時68％であり、未処理織物の夫々59％、55％に比して大幅に増加していた。また1規定 $aOH$ 溶液による65℃、1時間のアルカリ溶解度試験の結果は未処理試料57％、3規定 $HCl$ 溶解による65℃1時間の酸溶解度試験の結果は未処理試料48％に対し6.5％で、大幅な耐薬品性の向上がえられた。

#### 実施例 2

フェニルグリシジルエーテルの代りにアリルグリシジルエーテルを用い、実施例1と同様な条件

5

で絹織物を処理し、重量増加率15.8%の被処理物を得た。このものの乾防しわ度は71%、湿防しわ度は76%であつた。

またアルカリ溶解度試験結果は9.0%、酸溶解試験結果は8.6%であつた。耐光性の向上も顕著であつた。

#### 実施例 3

8%のグリシドールを含む0.5規定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液中に16匁付絹羽二重を浴比20倍で浸漬し、75℃で3時間処理した後、引上げ熱水で充分洗滌し、乾燥した。このものの重量増加率は8.3%で、防しわ度は乾燥68%、湿潤72%であつた。

#### 実施例 4

8%のフェニルグリシジルエーテルを含む0.2規定KSCNエチルアルコール溶液中に羊毛フランネルを浸漬し、70℃で3時間処理し、アルコール洗滌、水洗を行つて乾燥した。このものの重量増率は11.3%で、耐薬品性は著るしく増加した。

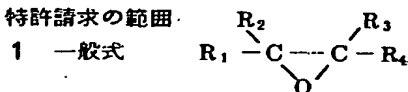
#### 実施例 5

0.2%の非イオン界面活性剤と8%エチレンジグリコールジグリシジルエーテルを含む水性乳濁液

6

に、KSCNを加えて、0.75規定KSCN混合液とし、この浴中に16匁付絹羽二重を浴比20倍で浸漬し、実施例1と同一条件で処理した。被処理物の重量増加率は15.8%、防しわ度は乾燥79%、湿潤83%であり、耐薬品性の向上も極めて顕著であつた。

特許請求の範囲



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  はHまたはエポキシ基を含むか、または含まない未置換または置換アルキル、アリール、アリル基である)を有するエポキシドと、K、Na、Li、Caのカチオン群から選ばれたカチオンと $\text{S}_2\text{O}_3$ 、SCN、I、Br、Cl、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{NO}_3$ のアニオン群から選ばれたアニオンとの組合せより成る中性塩の一種またはそれ以上とを含有する水性乳濁液、水溶液、有機溶媒溶液、または水と混和しうる有機溶媒と水との混和液中にたんぱく繊維の糸、布またはたんぱく繊維を含む糸、布を浸漬し加温処理することを特徴とするたんぱく繊維の浴改質方法。